

海洋開發과 시멘트

崔 相 紇

〈漢陽大學校教授·工博〉

1. 머리 말

오늘날 科學技術의 발달은 人類의 活動領域을 점차 넓혀, 陸地에만 국한되지 않고 海洋으로 확대하였으며 宇宙에까지 도전케 하고 있다.

地球表面의 약 70%를 차지하고 있는 海洋은 막대한 자원 에너지 寶庫로 이의 開發은 앞으로 人類生活에 큰 몫을 차지하게 될 것이다.

海洋開發의 추진에 따라 海洋構造物에의 관심이 커져가고 있으며 그 일환으로 콘크리트의 耐海水性에 대한 연구와 耐海水性시멘트에 대한 연구도 활발해지고 또 만들어지고 있다.

1980년에는 “Performance of Concrete in Marine Environment”에 대한 국제회의가 개최되었으며, 耐海水性에 관련된 연구^{2~8)}도 많이 수행되고 있다.

각종 포틀랜드시멘트, 혼합시멘트로 만들어진 콘크리트 硬化體에 대한 바닷물에 의한 침식 등 耐海水性의 검토와 硬化體에의 鹽分의 침투 및 이에 따른 콘크리트의 劣化에 미치는 영향 등이 검토되고 있으며 海洋環境下에서의 長期暴露試驗 등이 행하여지는 등 海洋環境에 강한 시멘트의 개발에 힘쓰고 있다.

3面이 바다로 둘러싸인 우리나라에서도 海岸·港灣工事, 水産養殖, 潮流發電, 海上構造物建設, 海底資源의 開發 등은 앞으로의 큰 과업의 하나이다.

우리나라의 시멘트産業은 世界 10位圈에 있으나 生産品種은 다양치 않고 대부분이 보통 포틀랜드시멘트이다. 새로운 수요에 적합한 시멘트의 개발도 바람직스럽다.

海洋開發에 따르는 콘크리트 構造物은 특히 거대한 構造物일 경우가 많으며 따라서 많은 양의 시멘트가 필요할 것이다. 經濟性和 資源面에서 볼 때 未利用資源이나 廢·副産物의 활용도 고려하여야 할 것이다. 또 海洋構造物은 그 목적이나 용도에 따라 그 기능과 耐久性에도 차이가 있을 것이다. 構造物의 補強, 補修에도 難點이 많을 것이며, 耐海水性은 물론 바다의 氣象條件에도 적응하여야 할 것이다.

여기서는 시멘트의 耐海水性에 대하여 특히 化學的 觀點에서 살펴보기로 한다.

2. 海洋環境의 特性

시멘트·콘크리트構造物의 耐海水性에 영향을 미치는 海洋環境의 특성으로서 바닷물의 溫度, 化學成分, 밀물과 썰물 및 파도 등을 들 수 있다.

바닷물에는 많은 鹽類가 녹아 있다. 바닷물 1kg에 함유되어 있는 鹽類는 약 35g으로 그 주요 成分은 <表-1>과 같으며 化學組成은 NaCl 2.69%, MgCl₂ 0.32%, MgSO₄ 0.23%, CaSO₄ 0.12%, KCl 0.07% 등이다.

바닷물의 주요 成分은 대개 비슷하나 鹽分含

바닷물의 成分

<表 - 1 >

이 온	g / kg	%
Cl ⁻	18.980	55.04
Na ⁺	10.556	30.61
Mg ⁺⁺	1.272	3.69
SO ₄ ⁻⁻	2.649	7.68
Ca ⁺⁺	0.400	1.16
K ⁺	0.380	1.10
HCO ₃ ⁻	0.140	0.41
Br ⁻	0.065	0.19
Sr ⁺⁺	0.013	0.04
H ₃ BO ₃	0.026	0.07
計	34.481	99.99

량은 地域에 따라 다르며 같은 장소라도 季節에 따라 다르다. 바닷물의 溫度도 地域과 季節에 따라 다르고 또 물 깊이에 따라서도 다른데, 아주 깊은 곳에서는 水溫변화는 크지 않다.

3. 바닷물 成分의 化學作用에 의한 콘크리트의 劣化

海洋環境에서 콘크리트를 劣化시키는 원인은 많다. 이를 크게 나누면 化學的 作用과 物理的 作用으로 나눌 수 있는데 물론 하나의 원인으로만 劣化가 진행되는 것은 아니고 여러 원인이 서로 얽혀 일어나며 또 構造物의 海水面에서의 위치 등 環境과 시멘트 콘크리트의 物性 등에도 따른다.

物理的 作用으로는 파도, 밀물과 썰물, 寒冷地方에서의 凍害와 融解, 海水面부근에서는 乾燥와 濕潤의 반복 등 외에도 船舶이나 氷山 등의 충돌에 의한 충격, 海砂 등에 의한 마모 등을 들 수 있다.

한편 化學的 作用으로는 시멘트의 水和生成物의 溶出, 바닷물 成分과 시멘트 水和物과의 반응 및 鐵筋의 부식 등이다.

水和生成物중의 하나인 水酸化칼슘은 바닷물에 대하여 可溶性으로 콘크리트의 毛細空隙을 통하여 바닷물에 溶出하고 따라서 콘크리트중에

바닷물의 浸入이 쉬워지고 바닷물중의 Cl⁻ 과 SO₄⁻⁻의 시멘트 水和物과의 反應이 浸蝕의 주요 인자로 보는 견해가 지배적이거나 浸蝕機構에는 아직 異論이 많다.

바닷물중의 黃酸鹽은 시멘트 硬化體중의 Ca(OH)₂와 反應하여 石膏와 Mg(OH)₂를 생성하고 또 石膏의 일부는 calcium aluminate의 水和物과 反應하여 ettringite (C₃A · 3 CaSO₄ · 32 H₂O)를 생성하며 이때 膨脹·劣化한다. 바닷물에 시멘트 水和物의 可溶成分이 溶出하여 생긴 毛細空隙과 콘크리트의 劣化는 바닷물의 浸入을 더욱 쉽게하여 浸蝕作用이 커진다.

Kalousek 등⁹⁾은 MgSO₄에 의한 침식은 Ca(OH)₂가 추출되어 透過성이 되고 Mg(OH)₂는 표면근처에만 생성되기 때문이라 하고 鐵分을 함유하는 非晶質 ettringite의 생성은 膨脹을 수반하지 않는다고 하였다.

耐蝕성은 MgSO₄의 濃度에 따라 좌우되는데 0.64%의 低濃度에서 耐黃酸鹽시멘트와 高爐시멘트는 抵抗성이 있어 12個月에서도 強度가 떨어지지 않았으나 高濃度에서는 抵抗성이 떨어졌다.¹⁰⁾

또 시멘트 硬化體를 2.5% MgSO₄溶液에 담고어 各種 시멘트의 抵抗성을 검토한 결과 C₃A成分이 적은 耐黃酸鹽시멘트가 耐久性이 좋았으며¹¹⁾, 低溫(5℃)이 高溫(30℃)에 비하여 SO₄⁻⁻의 浸入이 많아지고 石膏나 ettringite의 생성이 증가하였으며 壓縮強度는 떨어졌다.¹²⁾

바닷물에는 黃酸鹽 이외에도 많은 成分이 존재한다. 시멘트의 耐海水性を 耐黃酸鹽性만으로 評價할 수는 없다. SO₄⁻⁻의 콘크리트에서의 침투는 2.5~5.5mm이며 SO₄⁻⁻가 4mm 침투할 때 Cl⁻은 13mm 침투하였으며⁹⁾ 바닷물 성분중 Cl⁻은 콘크리트에 數cm까지 침투한다.¹³⁾

콘크리트중에 浸入한 鹽化物은 calcium aluminate와 반응하여 Friedel氏鹽(C₃A · CaCl₂ · 12 H₂O)으로 고정된다. 그러나 後期材令에서는 서서히 浸入한 SO₄⁻⁻와 반응하여 ettringite를 생성하였다.¹⁴⁾

MgCl₂溶液에서는 시멘트의 水和生成物 Ca(OH)₂와 반응하여 Mg(OH)₂와 CaCl₂를 생성하며 CaCl₂는 可溶性으로 시멘트 硬化體를 多

孔化한다. 高濃度の $MgCl_2$ 溶液에서는 低 C_3A 型 시멘트가 반드시 좋지는 않았으며¹⁵⁾ $MgCl_2$ 의 浸蝕은 $MgSO_4$ 의 공존에 의하여 억제되었고 溫度의 영향도 적었다.¹²⁾

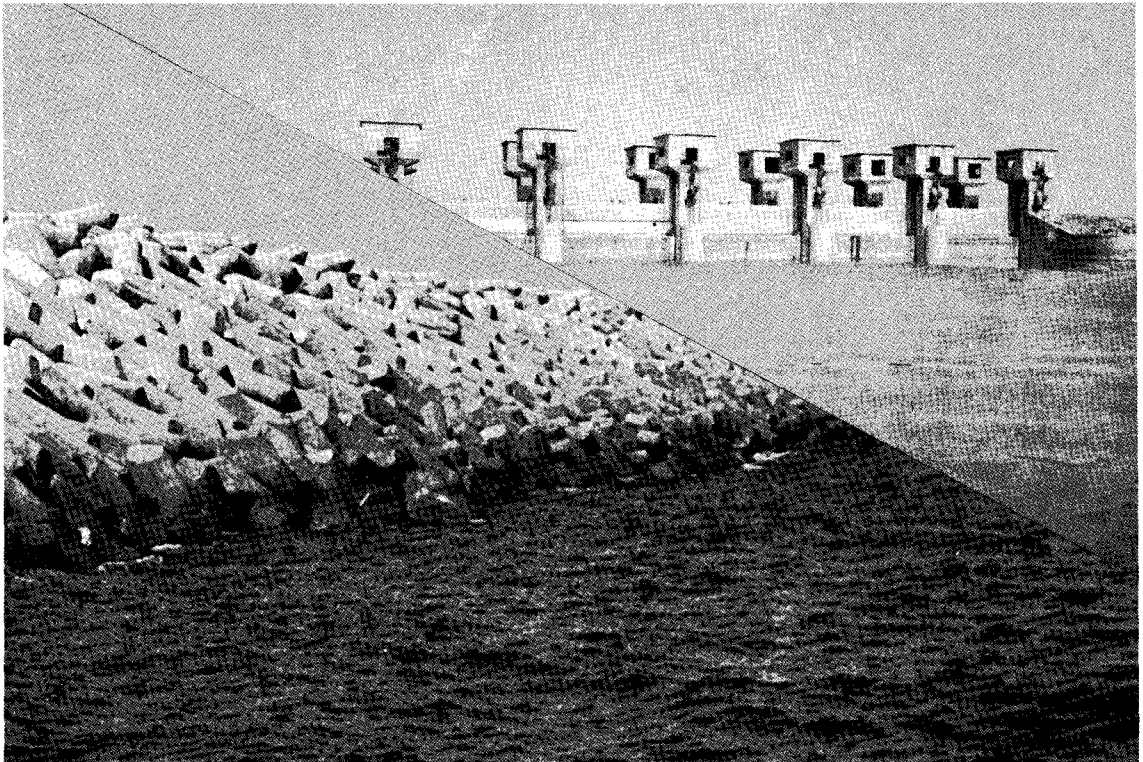
바닷물에 浸漬한 시멘트硬化體를 分析하면 ettringite, $Mg(OH)_2$, Friedel氏鹽 등이 생성되고 있으며, $Ca(OH)_2$ 는 감소 또는 소멸한다. 그러나 침식되지 않은 곳에는 $Ca(OH)_2$ 가 그대로 남아 있다.

化學的作用의 하나인 鐵鋼材의 부식도 또한 문제이다. 일반적으로 콘크리트는 알칼리성 環境으로 鐵筋의 表面에 安定한 水酸化第2鐵이 生成하여 不動態 皮膜을 형성하여 부식으로부터 보호된다. 그러나 鹽分이 콘크리트에 浸入하면 鹽素이온의 작용에 의하여 이 皮膜이 파괴되고 鐵筋의 부식이 촉진되어 鐵筋콘크리트의 耐久性은 현저히 떨어진다. 또 충분히 脫鹽하지 않은 海砂의 사용도 鐵筋의 부식을 가져온다.

4. 海洋環境에서의 長期 浸漬試驗

콘크리트의 耐海水性を 評價하기 위하여는 실제로 試驗體를 海洋環境에 놓고 시험하는 것이 좋은 것은 말할 것도 없다. 實驗室에서의 促進試驗 등 短期間의 실험으로 적당한 耐久性을 보였다 하더라도 실제 海洋에서의 潛在的 劣化要因을 모두 시험할 수는 없다. 海洋環境에서의 暴露시험은 長期間이 필요하며 長期間에 걸친 試驗體의 관리 등 계획이 뒤따른다. 많은 研究팀들이 長期 海水浸漬試驗을 하고 있으며 그 結果를 報告하였는데, 그중 몇개를 소개한다.

보통포틀랜드시멘트(C_3A 를 0~13% 변화), 고로슬래그시멘트(슬래그를 85%까지 변화), 알루미나시멘트 등 시멘트를 單位시멘트量, 물·시멘트比, 混和材사용 등 조건을 바꾸어 試驗體를 만들어 養生條件을 바꾸어 養生하여 Norway Trondheim港의 바닷물속에 1936년부터 30년간 浸漬하여 強度를 測定한 結果¹⁶⁾ 材令 3~5년까지는 水和反應이 進전하면서 強度가 서서히 증가하였으나 그 이후로는 바닷물의 영향이 있었다. 포틀랜드시멘트는 C_3A 가 적을수록 양호하였으나 너무 적으면 도리어 耐海水性이 떨어



졌다. 高爐슬래그시멘트, 알루미나시멘트는 양호하였고 pozzolan 질 混和材의 사용은 耐海水性を 향상시켰으며 사용한 물은 耐海水성에 영향이 없었다.

미국 Maine 주 Treat 섬에서 1936 년에 시작한 시험¹⁷⁾에서는, 알칼리가 많고 C₃A 함량이 많은 시멘트를 사용한 것은 알칼리·실리커反應이 黃酸鹽의 작용으로 증가되었으며 비교적 빨리 被害를 보였고, 25 년간에 걸친 鐵筋이나 P.S 콘크리트의 暴露시험에서 鐵筋의 부식은 콘크리트의 結核부위나 綫열의 폭이 0.4mm 이상의 곳에서 현저하고 콘크리트를 20 cm 이상 두껍게 한 경우에는 부식되지 않았다. 이외에도 콘크리트의 耐海水性 개선을 위한 실험, 纖維보강 콘크리트, Polymer 콘크리트, 混和材 등에 대하여도 시험하고 있다.

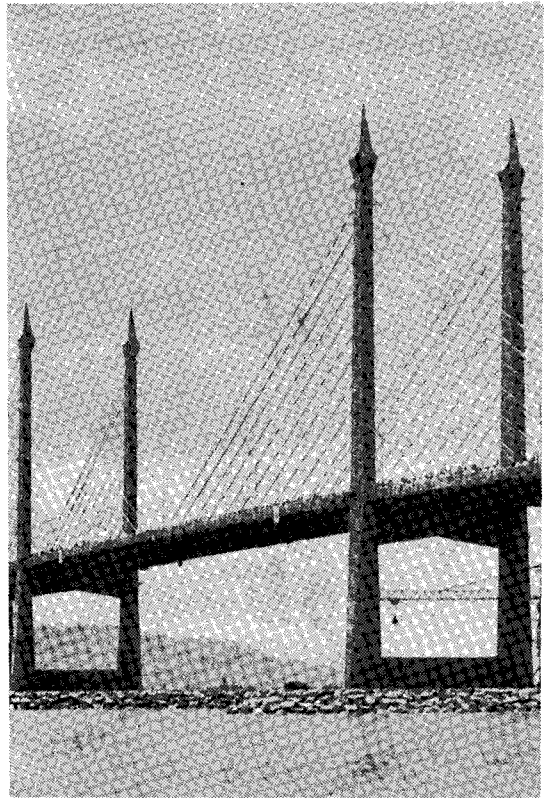
Belgium Ostende 港에서 1934 년부터 30 년간 시험한 시험¹⁸⁾에서는 보통포틀랜드시멘트, 조강포틀랜드시멘트는 1 년 후부터 強度가 떨어지기 시작하였으며 11 년 뒤에는 최대 강도의 1/2 이 되었고 高爐슬래그시멘트, 알루미나시멘트는 20 년 뒤에도 強度증진을 보였다. 또 시멘트 모르타르의 경우 포틀랜드시멘트계의 것은 20 년에는 모두 붕괴하였다.

독일 Wilhelmshaven 海岸에서의 1929년부터 19 년간 시험한 실험¹⁹⁾에서는 보통포틀랜드시멘트, 슬래그 함유량이 적은 高爐슬래그시멘트는 劣化하였으나 슬래그 함유량이 많은 高爐슬래그시멘트와 알루미나시멘트는 耐久性を 보였다. 또 EPZ 시멘트와 鐵포틀랜드시멘트(슬래그 25~35 % 함유)는 高爐시멘트와 類似한 耐久性を 보였다.

英國 Sheerness 에서 1929 년부터 23년간의 시험²⁰⁾에서는 알루미나시멘트, 高爐슬래그시멘트, 보통포틀랜드시멘트 순으로 耐久性を 보였으며 損傷의 주요 원인으로는 콘크리트의 綫열을 일으킨 鐵筋의 부식이라고 보고하였다.

佛蘭西 Rane 河口에서 1951 년부터 7 년간 보통포틀랜드시멘트, 高爐슬래그시멘트, 高黃酸鹽시멘트 등에 대하여 시험한 결과²¹⁾는 高爐슬래그 시멘트를 사용한 경우 強度증진을 보였다.

日本 久里浜에서 1969 년부터 10 년간 시험한



시험²²⁾에서는 보통포틀랜드시멘트, 早強포틀랜드시멘트, 中庸熱포틀랜드시멘트, 高爐슬래그시멘트, 포졸란시멘트, 플라이애쉬시멘트를 시료로 SO₃ 양을 바꾸어 시험체를 만들어 海水循環水槽에 浸漬하여 標準양생과 대비하여, 外觀重量 및 길이變化, 壓縮強度, 彈性係數, 中性化 등을 시험하였다. 포틀랜드시멘트는 標準양생에 비하여 壓縮強度의 增進상태가 나쁘며, 1~3 년에는 強度增加가 있었으나 10 년 후에는 強度가 떨어졌다. 混合시멘트의 경우 3 년 후에도 強度를 증진하는 경우도 있었으며 10 년 후에는 標準양생보다 強度가 큰 것도 있었다. 또 이 연구에 이어 鹽分含量과 鐵筋의 부식에 관하여 長期 시험을 실시하고 있다.²³⁾

5. 耐海水性시멘트

海洋콘크리트構造物의 耐久性을 위하여는 콘크리트를 치밀하게 하여야 하며 또 적당한 耐海水性を 갖는 시멘트를 사용하는 것이 중요하다.

耐海水性시멘트로서 포틀랜드시멘트系로는 C_3A 의 함량이 적고 또 $Ca(OH)_2$ 의 生成이 적은 것이 바람직하다. C_3A 함량이 적은 시멘트로는 中庸熱 및 耐黃酸鹽의 포틀랜드시멘트가 있는데 耐海水性用으로는 일반적으로 C_3A 함량을 4~6%로 제한하고 있다. C_3A 가 아주 적은 시멘트를 사용하는 것이 耐海水性を 아주 좋게 하지는 않는다. 그것은 콘크리트중에 어느 정도의 *ettringite*가 生成되는 것이 콘크리트를 치밀하게 하여 表面으로부터 Cl^- 의 浸入을 막을 수 있기 때문이다. 한편 $Ca(OH)_2$ 의 生成을 줄이기 위하여는 시멘트의 일부를 無機質 混和材로서 바꾸어 주는 것이 바람직스러우며 이런 시멘트로서 高爐슬래그시멘트와 같은 混合시멘트가 있다. 시멘트의 水和로 生成된 $Ca(OH)_2$ 는 이들 混和材와 作用하여 *calcium silicate* 水和物을 형성하여 치밀한 조직이 되고 침식작용에 저항성을 갖게 된다. 그러나 高爐슬래그의 物性에도 따른다.²⁴⁾ Locher²⁵⁾는 高爐시멘트의 耐蝕성을 슬래그 含量 65%까지는 粗大한 것을, 65% 이상에서는 微細한 것이 좋다고 하였다. 또 시멘트 중 특히 高爐시멘트에 石膏添加量을 증가하는 것이 抵抗性を 改善하였다.²⁶⁾

슬래그 含量이 많은 시멘트로는 高黃酸鹽슬래그시멘트(水碎슬래그 87%, 無水石膏 15%, 포틀랜드시멘트 2%)가 있는데 初期強度를 내기 위하여는 鹽基度가 큰 것을 사용하여야 한다. 슬래그를 原料로 할 경우 硬化가 늦고 硬化 후 表面의 硬度가 나빠 마모하기 쉬운 경우도 있다. 近藤 등²⁷⁾은 高黃酸鹽슬래그시멘트를 改善한 改良高爐시멘트를 개발하였다.

耐海水성이 좋은 시멘트는 일반적으로 水和가 늦고 強度 발현이 늦다. 그러나 凍結이 우려되는 寒冷時의 콘크리트施工에서 또는 파도의 작용이 우려되는 경우에는 早期強度가 요구된다. 이런 경우 海水作用에 대한 대책뿐 아니라 요구되는 材令에서의 強度를 내도록 養生方法 施工方法을 고려하여 시멘트를 선택하여야 할 것이다.

海洋콘크리트의 構造物의 耐久性을 改善하기 위하여는 시멘트·콘크리트 자체의 耐海水성은 물론 콘크리트중의 鐵筋의 부식을 방지하여야 하며 이는 서로 有關한 문제이다.

〈참 고 문 헌〉

1. ACI SP-65, Performance of Concrete in Marine Environment, Aug. (1980).
2. J. Calleja, 7th Inter. Cong. Chem. Cement. Vol. 1, VII-2/1 (1980).
3. T. Akiba, K. Minegashi, G. Sudoh, 7th Inter. Cong. Chem. Cement. Vol. III, VII-51 (1980).
4. 岸谷孝一, 澤田凱夫, 小林和一, 南亮, 시멘트 技術年報(日), 35, 337 (1981).
5. 武田耕司, 松本進, 시멘트 技術年報(日), 37, 337 (1983).
6. N. R. Buenfeld, J. B. Newman, Mag. Coner. Res., 36 (127), 67 (1984).
7. 이경희, 이병하, 송명신, 이상훈, 제 12회 시멘트 심포지움(1984).
8. 민경소, 한기성, 최상훈, 유업학회 추계총회 연구 발표회(1985).
9. G. L. Kalousek, E. J. Benton, ACI 67, 187 (1970).
10. W. Riedel, R. Bimberg, H. Häwecker, Ch. Göhring, Zement-Kalk-Gips, 24, 283 (1971).
11. 小林和一, 岡林茂生, 片岡信裕, 시멘트 技術年報(日), 26, 116 (1974).
12. 小林和一, 岡林茂生, 시멘트 技術年報(日), 31, (1977).
13. 近藤連一, 佐竹實, 牛山宏陸, 시멘트 技術年報, 28, 58 (1974).
14. 尾野幹也, 永嶋正久, 大塚拜夫, 伊藤陸明, 시멘트 技術年報(日), 32, 100 (1978).
15. H. G. Smolczyk, RILEM Inter. Symp. Durability of Concrete Preliminary Report, C-113 (1969).
16. O. E. Gjorv, ACI Journal, 68, Jan, (1971).
17. H. T. Thornton, Jr, ACI SP-65, Aug. (1980).
18. F. Campus, R. Dantinne, M. Dzulynski, "RILEM Symp. on Behavior of Concrete in Sea Water, (1965).
19. K. Wesche, RILEM Buttetin, No. 32 (1966).
20. F. M. Lea, C. M. Watkins, National Building Studies Research Paper, No. 30 (1960).
21. F. M. Lea, General Report to Palermo Symposium (1965)
22. 森好生, 野木孝次, 시멘트·콘크리트(日), No. 417, 10 (1981).
23. 日本시멘트協會, 콘크리트專門委報告 F-33, (1981), F-35 (1982).
24. 近藤連一, 콘크리트저널(日), 10(8), 28(1972)
25. F. W. Locher, Zement-Kalk-Gips, 19, 395 (1966).
26. R. Kondo, 4th Inter. Symp. Chem. Cement, 881, (1960).
27. 近藤連一, 日持汗 No. 427836. (1960). ♣